

06.04.99

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

1399 / 941

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **16 MARS 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **30 NOV. 1998**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **98 15244**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **4**
DATE DE DÉPÔT **30 NOV. 1998**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

**COATEX S.A.
Eric HESSANT
Département Propriété Industrielle
35 rue Ampère
69730 GENAY CEDEX**

n° du pouvoir permanent **7246** références du correspondant **BR0080** téléphone **04.72.08.20.00**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

demande initiale
☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n° _____ date _____

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**"Compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques
co-structurés ou co-adsorbés et leurs utilisations".**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN _____ code APE-NAF _____

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

PLÜSS-STAUFER AG

Forme juridique

Aktien Gesellschaft

Nationalité (s) **Suisse**

Adresse (s) complète (s)

**PLÜSS-STAUFER AG
CH-4665 OFTRINGEN
SUISSE**

Pays

SUISSE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

France

98 04714

9 avril 1998

Brevet d'invention

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

**Eric HESSANT (PG n° 7246/LC n° 052A)
Mandataire PLÜSS-STAUFER AG**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

D. GIRAUD

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

7875 244

TITRE DE L'INVENTION :

"Compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques co-structurés ou co-adsorbés et leurs utilisations".

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**Eric HESSANT (PG n° 7246)
(LC n° 052A)**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**GANE Patrick A.C.
Weissensteinweg 5
CH-4852 ROTHRIST
SUISSE**

**BURI Matthias
Matteliweg 20
CH-4852 ROTHRIST
SUISSE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 30 novembre 1998



Eric HESSANT (PG n° 7246 et LC n° 052A)

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
37, 38, 39, 40, 42				2-3-99	
43, 44, 46, 47, 49, 51					
53, 59, 60, 61, 63					

COMPOSITIONS COMPOSITES DE CHARGES OU PIGMENTS MINÉRAUX OU ORGANIQUES CO-STRUCTURES OU CO-ADSORBES ET LEURS UTILISATIONS

5 La présente invention concerne le domaine des compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature différente ainsi que leurs utilisations dans le domaine papetier pour la fabrication du papier, la masse ou le couchage ou encore tout autre traitement de surface du papier ainsi que dans les domaines des
10 peintures aqueuses ou non aqueuses ainsi que des matières plastiques.

Les pigments ou charges composites sont couramment employés de nos jours pour tout type de fabrication du papier, la masse, le couchage ou tout autre traitement de surface du papier pour améliorer la qualité du papier telle que par exemple les
15 propriétés d'opacité, de blancheur, de brillance des feuilles de papier ou encore des caractéristiques d'imprimabilité.

Une technique couramment utilisée pour l'obtention des pigments ou charges composites consiste à mélanger une charge minérale, telle que par exemple un
20 carbonate de calcium naturel avec une charge minérale telle que par exemple le talc (FR 2 526 061) ou bien encore une charge minérale telle que le talc avec une autre charge minérale telle que le kaolin calciné (EP 0 365 502).

Deux autres types de procédés sont également connus, dans l'art antérieur pour
25 permettre de mettre au point des pigments ou charges composites répondant aux critères nécessaires à leur utilisation dans le domaine papetier.

Une première catégorie de ces procédés connus dans l'art antérieur est relative à la formation de réseaux entre les particules pigmentaires créant ainsi de nombreux
30 vides internes qui sont alors la cause des améliorations des propriétés optiques des charges pigmentaires parfois mesurées par un coefficient de diffusion de la lumière S.

Ainsi le brevet WO 92/08755 décrit un procédé de formation d'aggrégats par floculation et éventuellement par précipitation in situ du carbonate de calcium, cette floculation étant consécutive aux interactions ioniques obtenues par la mise en œuvre de polymères anioniques de haut poids moléculaire pour floculer les particules minérales auxquelles sont ajoutés, à la surface du minéral, des cations multivalents tels que l'ion calcium.

De même le brevet US 5,449,402 révèle un produit obtenu par une méthode de création de vides internes basée sur des interactions ioniques ou électrostatiques tout comme l'US 5,454,864 ou encore l'US 5,344,487 ou le EP 0 573 150 qui proposent un pigment composite dont la préparation est basée sur les forces d'attraction ionique.

Ces procédés basés sur les forces d'attraction ionique sont sensibles aux forces ioniques mises en jeu dans les formulations de sauce de couchage papetière ou de charge de masse du papier et ne garantissent pas la mise en œuvre de ces pigments dans les applications telles que le couchage ou la charge de masse du papier.

Une deuxième catégorie de ces méthodes connues dans l'art antérieur pour obtenir des pigments à caractéristique optique améliorée fait appel à l'utilisation de composés organiques du silicium (US 4,818,294 ; US 5,458,680) ou des composés à base de chlorures (US 4,820,554 ; US 4,826,536 ; WO 97/24406).

Enfin une dernière méthode connue pour améliorer la blancheur (WO 97/32934) consiste à revêtir les particules pigmentaires par une autre particule pigmentaire telle que de très fines particules de carbonate de calcium précipité. Mais une telle méthode n'est pas basée sur la mise en œuvre d'un agent liant organique créant une co-structure.

Face à ce problème d'amélioration des propriétés optiques telles que par exemple l'opacité, la blancheur, la coloration ou la brillance ou bien encore d'amélioration des caractéristiques d'imprimabilité, la Demanderesse a, selon l'invention, mis au

point des compositions composites, sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses, de charges ou pigments minéraux ou organiques permettant d'améliorer au moins l'une des propriétés optiques ou d'imprimabilité requises dans les différents domaines d'applications tout en obtenant une composition macroscopiquement homogène et stable malgré les forces ioniques présentes dans les formulations bien connues telles que les sauces de couchage papetières offset ou rotogravure ou encore la charge de masse du papier.

Ainsi, un des buts de l'invention est d'obtenir des compositions composites sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature physique ou chimique différente.

Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et ayant les qualités précitées constituant un autre but de l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent

a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile

b) au moins un agent liant
et en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce que les différentes particules minérales ou organiques présentent une cohésion structurelle apportée par la création d'une liaison ou d'une adhésion entre au moins deux particules à états de surface différente.

Ainsi dans toute la suite de la description, par les mots co-structure ou co-structurés ou co-adsorbés, la Demanderesse entend la création d'une liaison entre au moins deux charges ou pigments quelconques par la formation d'une structure comparable à une liaison ou une adhésion entre la surface d'une charge ou pigment présentant au moins un site hydrophile et la surface de l'autre charge ou pigment présentant au moins un site organophile à l'aide d'un agent liant qui est

un composé organique. Ce liant peut être supporté par un gaz comme l'air ou tout autre gaz.

5 En outre, un autre but de l'invention est la mise au point de compositions composites stables permettant leur transport et leur stockage pendant plusieurs semaines.

10 Un autre but de l'invention est encore la mise au point d'une composition composite de structure macroscopiquement homogène, ce qui se traduit par la mise au point de sauces de couchage papetières macroscopiquement stables et contenant les compositions aqueuses composites précitées.

15 De plus, un autre but de l'invention est l'utilisation de ces compositions composites de charges ou de pigments minéraux ou organiques dans la fabrication du papier, la masse et/ou le couchage et/ou tout autre composition de traitement de surface du papier ainsi que dans le domaine des peintures et dans le domaine des matières plastiques.

20 Enfin un autre but de l'invention est la mise au point de suspensions contenant les compositions composites de l'invention ainsi que la mise au point de sauces de couchage papetières ou de compositions de traitement de surface du papier ou encore de compositions de charge de masse non couchée présentant une amélioration d'au moins une des propriétés telles que l'opacité, la blancheur, la brillance ou l'imprimabilité.

25 Il est à noter que l'amélioration de ces propriétés dépend du domaine d'application et que l'homme du métier saura adapter les propriétés à l'application fine recherchée.

30 Ces buts sont atteints grâce à la mise en contact de la surface d'un des pigments ou charges avec la surface de l'autre des pigments ou charges en présence d'un agent liant de manière à ce que cette mise en contact crée la formation d'une

structure, entre au moins deux particules minérales ou organiques de nature physique ou chimique différente, c'est-à-dire crée la formation d'une structure entre elles, au moins l'une d'entre elles présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'une d'entre elles présentant une surface munie d'au moins un site organophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par des substances polaires sans l'influence d'un quelconque composé externe et plus particulièrement partiellement ou totalement mouillable par de l'eau.

Les particules minérales ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile peuvent être de natures physiques ou chimiques très diverses telles que le carbonate de calcium naturel comme par exemple la craie, la calcite, le marbre ou toute autre forme de carbonate de calcium naturel pouvant notamment provenir de procédé de recyclage, le carbonate de calcium précipité, les dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, le dioxyde de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées par exemple provenant de recyclage, l'amidon, ou encore tout type de particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique tel que par exemple Corona ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par un fluide organique ou une substance organique, cette mouillabilité étant distincte des mécanismes d'adsorption tels que l'attraction électrostatique ou la complexation.

30

Par particule minérale ou organique présentant une surface munie d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique de

natures physiques ou chimiques très diverses telles que les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, ou encore l'oxyde de zinc ou les pigments de fer transparents ou encore les pigments colorants comme le bleu de phtalocyanine, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone, les fibres et farines de cellulose ou encore tout type de particules minérales ou organiques hydrophiles mais qui, après un traitement chimique ou physique présente au moins un site organophile c'est-à-dire est mouillable par un fluide organique ou une substance organique.

Il est à noter que les quantités et rapports pondéraux des divers charges ou pigments constitutifs des compositions composites selon l'invention varient de 0,1 % à 99,9 % en fonction de la nature des divers pigments ou charges.

Cette création d'une liaison ou d'une co-structure est mise en évidence par le comportement rhéologique des compositions composites ainsi que par les propriétés d'homogénéité des sauces de couchage papetières, ou d'imprimabilité du papier.

Elle se traduit également par une opacité accrue des feuilles de papier sans bois chargées à 75,5 g/m² avec les compositions composites de l'invention. Cette opacité est mesurée selon la norme DIN 53146 et la mise en œuvre d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor AG (Suisse).

Ainsi les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce qu'elles possèdent une limite d'écoulement élevée à savoir supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondants.

Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent aussi en ce que les différentes particules minérales ou organiques présentent une cohésion que reflète l'homogénéité

macroscopique de la suspension de la composition composite et/ou de la sauce de couchage comprenant la composition composite. Cette homogénéité macroscopique s'exprime par la mesure de la teneur d'un des pigments ou charges en deux endroits bien distincts de la suspension ou de la sauce de couchage après
 5 plusieurs heures ou plusieurs jours de repos.

En outre, les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent au moins un agent liant. Cet agent liant est un composé organique, pouvant être supporté
 10 par un gaz comme l'air ou tout autre gaz. Cet agent liant, composé organique doit être partiellement ou totalement mouillé par les surfaces des pigments ou charges destinés à être mis en contact. De manière préférentielle, cet agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou encore polycondensats ou produits de polyaddition tels que par exemple les polymères ou
 15 copolymères, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou leurs mélanges, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique,
 20 undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la
 25 vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou encore les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques, saturés ou non ou bien encore choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

30

Cet agent liant peut encore être choisi parmi l'un au moins des monomères précités ou leurs mélanges sous la forme du ou des monomères eux-mêmes poly-

mérisés en présence d'au moins une des particules minérales ou organiques.

En outre, il est à noter que l'optimisation du poids moléculaire de l'agent liant dépend de sa nature chimique.

5

Selon l'invention, l'agent liant est présent dans la composition composite à raison de 0,01 % à 10 % préférentiellement de 0,10 % à 1,5 % en poids sec par rapport au poids sec total des charges ou pigments.

10 Les compositions composites selon l'invention peuvent éventuellement être dispersées dans l'eau, dans des mélanges eau-solvants ou dans d'autres solvants à l'aide d'un ou plusieurs agents dispersants bien connus de l'homme de l'art, entre autre ceux décrits dans les brevets EP 0 100 947, EP 0 542 643 ou EP 0 542 644.

15 Il est également important de noter que les compositions composites co-structurées selon l'invention sont compatibles avec d'autres compositions aqueuses de charges minérales ou organiques, c'est-à-dire qu'elles forment un mélange stable et homogène lorsqu'elles sont simplement mélangées à ces autres suspensions, alors qu'il y a impossibilité d'obtenir une suspension homogène s'il
20 n'est pas mis en œuvre une composition composite co-structurée selon l'invention.

Les saucés de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier, selon l'invention sont préparées de manière connue par l'homme du
25 métier par mélange dans l'eau des compositions composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des latex
30 acryliques ou vinyliques ou autres.

Les saucés de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface

du papier peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des colorants et autres.

5

De plus, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent les compositions
10 composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses selon l'invention.

15

Les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent aussi en ce qu'elles sont macroscopiquement homogènes.

20

Cette homogénéité macroscopique se détermine par la mesure de la quantité de l'une des charges en surface et au fond du flacon contenant la sauce de couchage diluée à 40 % ou 20 % en matière sèche.

25

La comparaison de cette quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » de la composition selon l'invention avec la quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » du simple mélange permet alors d'apprécier qu'il n'y a presque pas de migration de l'une des charges dans une partie
préférentielle de la composition selon l'invention à l'inverse de ce qui se passe pour un simple mélange.

30

Cette homogénéité macroscopique des compositions composites selon l'invention se traduit par une meilleure homogénéité dans la feuille de papier en raison d'une rétention et d'une distribution plus homogène.

De plus les suspensions aqueuses selon l'invention ou les sauces de couchage

selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention présentent éventuellement au moins une des propriétés optiques telles que l'opacité ou la blancheur ou la brillance ou des propriétés d'imprimabilité ou de densité d'impression améliorées.

Ainsi, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des simples mélanges correspondants.

Les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent, de manière préférentielle, en ce qu'elles possèdent une opacité, déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

De même, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

De manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une brillance TAPPI 75° selon Lehmann supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants .

Enfin, et de manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non

couchée selon l'invention, se caractérisent en ce que la courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT dont le mode opératoire est explicité à l'exemple 9 et représentant la force de décollement d'encre en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles et une valeur maximale plus élevée
 5 que les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

De plus, les feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions
 10 composites selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure aux feuilles de papier contenant, dans la masse, les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants et en ce qu'elles possèdent une opacité,
 15 mesurée selon la norme DIN 53146, supérieure aux feuilles de papier contenant les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre
 20 d'introduction des divers constituants des compositions composites.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne la préparation des compositions composites contenant différents pigments ou charges.

25 Les viscosités spécifiques mentionnées dans tous les exemples sont déterminées par la méthode définie dans le EP 0 542 643.

Essai n° 1 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec
 30 d'une suspension aqueuse à 72 % d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère

acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

Essai n° 2 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 250 grammes sec d'un talc provenant de Finlande de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 5 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.

Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et de talc à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,2 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 59,1 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 3 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,80 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 62,1 % de concentration d'un mélange craie-talc.

Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par de la craie de Champagne de même granulométrie.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de craie - 25 % en poids sec de talc) à 57 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 51 % de carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et dispersé avec 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de

viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 54,5 % d'un mélange carbonate de calcium précipité-talc.

Essai n° 6 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par du carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm .

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de carbonate de calcium précipité - 25 % en poids sec de talc) à 58 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 7 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1,00 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des
20 particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,25 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 68,6 % de concentration d'un mélange marbre-mica.

25 **Essai n° 8 :**

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm .

30

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de

mica) à 61,3 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,2 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration d'un mélange marbre-kaolin.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de kaolin) à 62,1 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un dioxyde de titane de type rutil de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph

5100 contenant 0,32 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,5 % de concentration d'un mélange marbre-dioxyde de titane.

5 Essai n° 12 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, la préparation de la composition co-structurée est réalisée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du dioxyde de titane de type rutil de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm.

10

Après la formation de la co-structure entre les grains de marbre et de dioxyde de titane à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, 0,15 % en poids sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5.

15

On obtient alors une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de dioxyde de titane) à 58,8 % de concentration en matière sèche.

20 Essai n° 13 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec :

25

- 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4

30

- et 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude,

1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-kaolin-talc.

5

Essai n° 14 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 2, en remplaçant la moitié du talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée par analyse Sédigraph 5100.

10

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (75 % en poids sec de marbre - 12,5 % en poids sec de kaolin - 12,5 % en poids sec de talc) à 60,0 % de concentration en matière sèche.

15

Essai n° 15 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie équivalente à 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,9 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-hydroxyde d'aluminium.

20

25

Essai n° 16 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

30

- 800 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des

particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 200 grammes sec d'un hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie telle que 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 4 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

- la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.

Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et d'hydroxyde d'aluminium à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,6 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 60,3 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 17 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m^2/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132) et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 45,1 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-condensat d'urée-formol.

Essai n° 18 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m²/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132).

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec d'un condensat urée-formol) à 51,2 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 19 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse de cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 µm mesuré par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200 et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 44,8 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-cellulose blanchie.

Essai n° 20 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par de la cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 µm mesurée par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec de

cellulose blanchie) à 46,9 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 500 grammes sec
 5 d'une craie de Champagne de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont
 un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100 avec 500
 grammes d'un talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules
 ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure Sédigraph 5100 pour
 obtenir un mélange pulvérulent craie-talc à 100 % de concentration en matière
 10 sèche.

Essai n° 22 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition
 co-structurée, sous forme de poudre selon l'invention, par l'introduction dans un
 15 mélangeur et sous agitation de :

- 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie telle que 45 % des
 particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure Sédigraph
 5100,
- 500 grammes sec d'un talc provenant d'Australie de granulométrie telle que
 20 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminée par la mesure
 Sédigraph 5100,
- 10 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à
 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de
 tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

25

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 900 grammes sec
 d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45%
 des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph
 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un
 30 polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de
 viscosité spécifique égale à 0,4 avec 100 grammes sec d'un kaolin américain de

granulométrie équivalente à 91% des particules ont un diamètre inférieur à 0,5 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir une suspension aqueuse à 67,8% de concentration d'un mélange talc-kaolin.

5 EXEMPLE 2 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention à divers ratios de pigments ou charges.

10 A cet effet, on prépare, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2 à l'exception de la quantité d'eau qui est ajoutée en une seule fois pour obtenir la concentration en matière sèche finale, les compositions composites selon l'invention comprenant :

Essai n° 24 :

15 95 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un

20 diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

0,1 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène

25 et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,67 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 25 :

30 90 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 10 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de
- 10 viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 26 :

- 85 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 20 diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de
- 20 méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 34,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,78 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à
- 25 0,54.

Essai n° 27 :

- 80 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un

- diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 5 et remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,56 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.
- 10 Essai n° 28 :
- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 15 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 20 et remise en suspension aqueuse à 37,5 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,64 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.
- 25 Essai n° 29 :
- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 30 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent

liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 58,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 30 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 700 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 300 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 66,4 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

Essai n° 31 :

50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,7 % en poids sec, par rapport au poids sec

total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène sulfonique.

5 **Essai n° 32 :**

- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 1,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 15 et remise en suspension aqueuse à 56,6 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,05 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène-sulfonate.

20

EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec différentes quantités d'agent liant pour une même composition en pigment ou charge.

25

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges :

- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 30

25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

et comme liant différentes quantités d'un même agent liant.

5

Ces différentes quantités testées de l'agent liant, composé de 90% en poids d'acide acrylique et 10% en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, sont :

10 Essai n°33

0,13 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

La remise en suspension aqueuse à 36,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

Essai n° 34 :

0,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

20

La remise en suspension aqueuse à 36,6 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

25

Essai n° 35 :

0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

La remise en suspension aqueuse à 36,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30

par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche est
uvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au
l'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique

compositions composites selon l'invention
es granulométries.

opératoire et le même matériel que
lon l'invention comprenant :

l des charges, de marbre

% des particules ont un

Sédigraph 5100

charges, de talc

articules ont un

ph 5100

gent liant

ids de

- norvégien de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 36,4 % de concentration en matière sèche
- 10 par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 39 :

- 15 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 35,4 % de concentration en matière sèche
- 25 par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 40 :

- 30 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc américain de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm mesuré par la méthode Sédigraph 5100
- 5 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de
- 10 viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 41 :

- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de craie de champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 20 diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de
- 25 méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 59 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de
- viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 42 :

Cet essai est un essai comparatif de l'essai précédent et illustre la préparation d'une suspension aqueuse selon l'art antérieur par simple mélange de

- 30 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la

- mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,07 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des
- 5 particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4
- pour obtenir une suspension aqueuse à 71,7 % de concentration en matière.
- 10 sèche d'un mélange craie-talc

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne l'utilisation de divers agents liants.

- 15 Dans ce but, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et 25 % en
- 20 poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et comme liant différentes quantités des différents agents liants suivants :

25 Essai n° 43 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,78.

- La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est
- 30 effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 44 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,55.

5

La remise en suspension aqueuse à 60,4 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

10

Essai n° 45 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,95.

15

La remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

20

Essai n° 46 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un polyacrylate acide neutralisé à 10 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 5,00.

25

La remise en suspension aqueuse à 59,9 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

30

Essai n° 47 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un homopolymère du méthacrylate d'alcool cétostéarylique.

La remise en suspension aqueuse à 59,2 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

5

Essai n° 48 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un copolymère composé de 98 % en poids d'acide méthacrylique et 2 % en poids de méthacrylate d'alcool céstéarylique.

10

La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

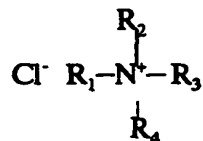
15

Essai n° 49 :

0,025 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent

20

liant qui est un chlorure d'ammonium quaternaire de formule



avec R_1 = radical méthyle

$\text{R}_2 = \text{R}_3$ = radical lauryle

R_4 = radical benzyle

25

La remise en suspension aqueuse à 59,3 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

30

Essai n° 50 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui

est un alcool linéaire comprenant 12 atomes de carbone.

La remise en suspension aqueuse à 55,0 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 51 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un alcool linéaire comprenant 18 atomes de carbone.

La remise en suspension aqueuse à 55,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 52 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, de 5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, de 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse à 30 % de concentration en matière sèche.

Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750

grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

5 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,4 %.

10 Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène auxquels on ajoute 5 grammes sec d'un copolymère composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse à 30 % de concentration en matière sèche.

25 Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

30 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de

manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,6 %.

Essai n° 54 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 12,5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 80 % en poids d'acide acrylique et 20 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse 30 % de concentration en matière sèche.

15 Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

25 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,6 %.

Essai n° 55

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 5 grammes sec de méthacrylate de

stéaryle, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse 30 % de concentration en matière sèche.

5 Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du monomère, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

10 La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

15 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,7 %.

EXEMPLE 6 :

20 Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de l'homogénéité des différentes suspensions de compositions composites obtenues par dilution à 20 % de concentration en matière sèche.

25 Dans ce but on dilue à 20 % de concentration les diverses suspensions aqueuses des compositions composites selon l'invention ainsi que les suspensions de l'art antérieur. On en mesure la cohésion macroscopique par le test d'homogénéité qui consiste à déterminer la teneur en sec de la charge présentant au moins un site hydrophile en deux points distincts de la suspension représentative de l'essai, à savoir un point situé au fond du flacon et un point situé à la surface du flacon
30 après séchage à l'étuve de la suspension.

Une fois sec, la teneur en ion calcium de chaque échantillon est déterminée après

solubilisation à l'HCl par complexométrie EDTA à un pH de 12 et à l'aide d'un indicateur coloré noir ériochrome T.

5 Essai n° 56 : (correspondant à l'essai n° 52 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

10 Essai n° 57 : (correspondant à l'essai n° 53 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 47.

15 Essai n° 58 : (correspondant à l'essai n° 54 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 43.

20 Essai n° 59 : (correspondant à l'essai n° 55 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 44.

25 Essai n° 60 : (correspondant à l'essai n° 56 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 45.

30 Essai n° 61 : (correspondant à l'essai n° 57 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 46.

35 Essai n° 62 : (correspondant à l'essai n° 58 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 48.

Essai n° 63 : (correspondant à l'essai n° 59 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 49.

5 Essai n° 64 : (correspondant à l'essai n° 60 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 50.

10 Essai n° 65 : (correspondant à l'essai n° 61 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 51.

15 Essai n° 66 : (correspondant à l'essai n° 62 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 11.

20 Essai n° 67 : (correspondant à l'essai n° 63 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

25 Essai n° 68 : (correspondant à l'essai n° 64 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

30 Essai n° 69 : (correspondant à l'essai n° 65 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

Essai n° 70 : (correspondant à l'essai n° 66 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 15.

Essai n° 71 : (correspondant à l'essai n° 67 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 16.

- 5 Essai n° 72 : (correspondant à l'essai n° 68 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 17.

- 10 Essai n° 73 : (correspondant à l'essai n° 69 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 18.

- 15 Essai n° 74 : (correspondant à l'essai n° 70 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 19.

- 20 Essai n° 75 : (correspondant à l'essai n° 71 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 20.

- Essai n° 76 : (correspondant à l'essai n° 72 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 42.

- 25 Essai n° 77 : (correspondant à l'essai n° 73 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 41.

- 30 Essai n° 78 : (correspondant à l'essai n° 74 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 29.

Essai n° 79 : (correspondant à l'essai n° 75 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 30.

5 Essai n° 80 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 52.

Essai n° 81 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 53.

Essai n° 82 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 54.

Essai n° 83 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 55.

20

Essai n° 84 : (correspondant à l'essai n° 76 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 23.

25 Il est à noter que dans cet essai la méthode utilisée pour mesurer l'homogénéité macroscopique de la suspension est différente de celle des essais précédents.

30 En effet, le dosage ne se fait pas par complexométrie mais par analyse RFA qui consiste à prendre 0,2 g de l'échantillon sec que l'on mélange avec 1,625 g de tétraborate de lithium que l'on chauffe jusqu'à la température de fusion pour obtenir un disque que l'on passe dans un appareil XRF 9400 de la société ARL

(Suisse) pour la détermination des éléments par lecture des oxydes présents et calcul subséquent du kaolin présent.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.

5

- TABLEAU 1 -

		ESSAI n°	HOMOGENEITE % CaCO ₃ en surface % CaCO ₃ au fond
10	Art antérieur	56	93,4 - 14,9
	Invention	57	72,5 - 74,8
	Invention	58	73,0 - 75,5
	Invention	59	73,7 - 73,7
	Invention	60	73,4 - 73,9
	Invention	61	73,9 - 73,2
15	Invention	62	74,9 - 76,6
	Invention	63	75,7 - 75,2
	Invention	64	75,3- 74,5
	Invention	65	73,9 - 73,8
	Art antérieur	66	74,7 - 63,9
	Invention	67	74,4 - 73,4
20	Art antérieur	68	88,9 - 25,4
	Invention	69	73,2 - 72,5
	Art antérieur	70	90,2 - 37,1
	Invention	71	83,1 - 83,5
	Art antérieur	72	45,2 - 89,1
	Invention	73	85,0 - 82,1
25	Art antérieur	74	29,6 - 85,5
	Invention	75	81,7 - 80,5
	Art antérieur	76	33,6 - 54,6
	Invention	77	49,6 - 49,6
	Invention	78	68,8 - 69,2
	Art antérieur	79	91,9 - 32,5
	Invention	80	74,8 - 74,1
	Invention	81	74,6 - 73,6
	Invention	82	74,4 - 75,4
	Invention	83	70,3 - 72,7
	Art antérieur	84	23,0 - 2,0 *

30

* % kaolin en surface - % kaolin au fond

La lecture du tableau 1 permet de constater que les suspensions aqueuses contenant des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

5

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de la viscosité et de l'homogénéité des différentes sauces de couchage papetières obtenues.

10

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage (essais n° 85 à 94) en mélangeant dans l'eau, les compositions composites de charges ou pigments à tester avec 100 parts de composition à tester à 65 % en matière sèche 12,5 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom DL 950 par la société Dow Chemical et une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une teneur en matière sèche de 40 % pour les essais n° 85 à 92, et une teneur en matière sèche de l'ordre de 20 % pour les essais n° 93 et 94.

20

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosités Brookfield à température ambiante à 20 tours/minute et à 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

25

Elles font ensuite l'objet du test d'homogénéité avec le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

30

Essai n° 85 : (correspondant à l'essai n° 77 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 86 : (correspondant à l'essai n° 78 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

5 Essai n° 87 : (correspondant à l'essai n° 79 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

10 Essai n° 88 : (correspondant à l'essai n° 80 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

15 Essai n° 89 : (correspondant à l'essai n° 81 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

20 Essai n° 90 : (correspondant à l'essai n° 82 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

Essai n° 91 : (correspondant à l'essai n° 83 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

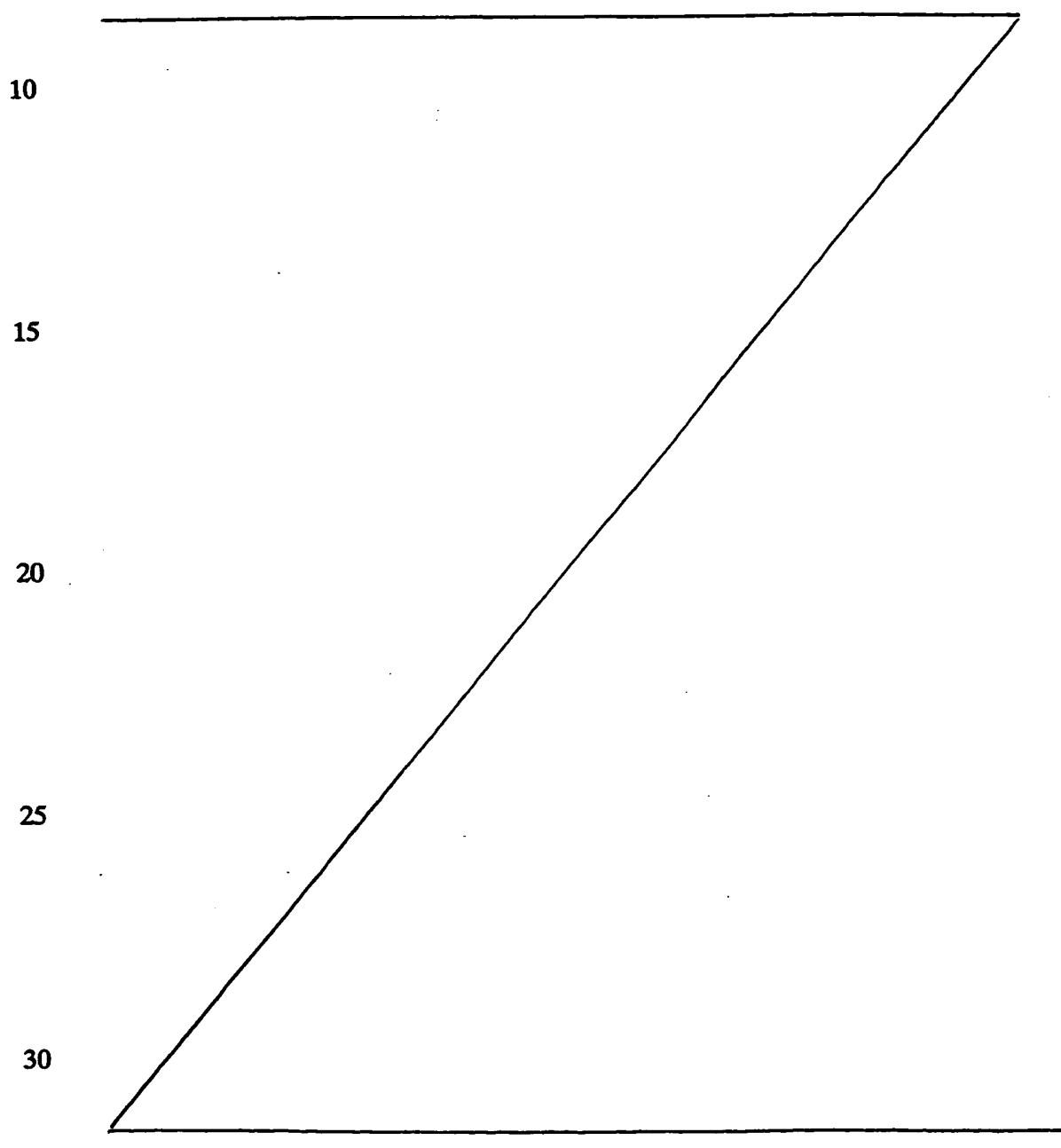
25 Essai n° 92 : (correspondant à l'essai n° 84 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

30 Essai n° 93 : (correspondant à l'essai n° 85 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 94 : (correspondant à l'essai n° 86 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

- 5 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant, la consistance des sauces de couchage de chacun des essais étant déterminée par l'introduction d'une spatule contenant lesdites sauces.



- TABLEAU 2 -

ESSAI n°	VISCOSITE en mPa.s (20 T/mn)	VISCOSITE en mPa.s (100 T/mn)	CONSISTANCE	HOMOGENEITE % CaCO ₃ en surface % CaCO ₃ au fond
Invention	190	66	Mou	63,5 - 63,1
Art antérieur	14	24	Dur	76,1 - 34,8
Invention	765	180	Mou	62,6 - 63,0
Art antérieur	110	60	Moyennement dur	75,5 - 22,3
Invention	75	50	Mou	61,2 - 64,1
Art antérieur	16	29	Dur	65,8 - 48,5
Invention	242	88	Mou	64,1 - 64,4
Art antérieur	18	20	Dur	68,0 - 23,0
Invention	885	217	Mou	62,6 - 63,3
Art antérieur	55	47	Moyennement dur	66,4 - 50,5

La lecture du tableau 2 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention contenant les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent un aspect mou et une viscosité Brookfield plus élevée que celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur illustrant ainsi la co-structuration des charges ou pigments. On peut également voir qu'elles possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points des sauces que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

10 EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique des différentes compositions aqueuses préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

15 Le comportement rhéologique des différentes suspensions aqueuses ainsi préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 est mesuré, à 20°C, à l'aide d'un viscoélasticimètre Stress Tech® de la société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

20 Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension à tester et on lui applique une pré-contrainte de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente, on lui applique une contrainte progressant linéairement de 0,025 Pa à 20 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

25

La limite d'écoulement, correspondant à la contrainte appliquée à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction de la contrainte en Pa.

30

Essai n° 95 (correspondant à l'essai n° 37 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 96 : (correspondant à l'essai n° 88 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du
5 mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 97 : (correspondant à l'essai n° 89 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la
10 composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 98 : (correspondant à l'essai n° 90 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du
15 mélange de l'essai n° 3.

Essai n° 99 : (correspondant à l'essai n° 91 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la
20 composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 100 : (correspondant à l'essai n° 92 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du
25 mélange de l'essai n° 5.

Essai n° 101 : (correspondant à l'essai n° 93 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la
30 composition composite selon l'essai n° 8.

Essai n° 102 : (correspondant à l'essai n° 94 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du
35 mélange de l'essai n° 7.

Essai n° 103 : (correspondant à l'essai n° 95 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 104 (correspondant à l'essai n° 96 de la demande prioritaire)

5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

Essai n° 105 (correspondant à l'essai n° 97 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 106 (correspondant à l'essai n° 98 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 11.

15 Essai n° 107 (correspondant à l'essai n° 99 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

Essai n° 108 (correspondant à l'essai n° 100 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

Essai n° 109 (correspondant à l'essai n° 101 de la demande prioritaire)

25 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 15.

Essai n° 110 (correspondant à l'essai n° 102 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 16.

Essai n° 111 (correspondant à l'essai n° 103 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du

mélange de l'essai n° 17.

Essai n° 112 (correspondant à l'essai n° 104 de la demande prioritaire)

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 18.

Essai n° 113 (correspondant à l'essai n° 105 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 41.

Essai n° 114 (correspondant à l'essai n° 106 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 42.

15 Essai n° 115 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 52.

Essai n° 116 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 53.

Essai n° 117 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 54.

Essai n° 118 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 55.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant :

- TABLEAU 3 -

	ESSAI n°	VISCOSITE en Pa.s	LIMITE D'ÉCOULEMENT en Pa
Invention	95	642	3,072
Art antérieur	96	6,90	0,04465
Invention	97	164	0,9573
Art antérieur	98	1,49	0,03728
Invention	99	14 700	8,141
Art antérieur	100	0,527	0,03056
Invention	101	235	0,5842
Art antérieur	102	3,07	0,02965
Invention	103	1330	1,708
Art antérieur	104	38,4	0,3594
Invention	105	286	0,709
Art antérieur	106	12,32	0,079
Invention	107	2157	4,824
Art antérieur	108	4,81	0,102
Art antérieur	109	1,56	0,047
Invention	110	92	0,445
Art antérieur	111	43,2	0,099
Invention	112	589	0,336
Invention	113	938	1,580
Art antérieur	114	40,6	0,185
Invention	115	222	0,395
Invention	116	8,6	0,149
Invention	117	339	0,741
Invention	118	9,1	0,198

La lecture du tableau 3 permet de constater que les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une limite d'écoulement supérieure à celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

5

EXEMPLE 9 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de la qualité d'imprimabilité des différentes sauces de couchage papetières obtenues dans l'exemple 7.

- 10 Ce test d'imprimabilité dénommé ISIT (Ink Surface Interaction Test) est basé sur une installation d'impression munie d'un dispositif de création et de mesure de la force nécessaire pour séparer un disque de décollement, d'un film d'encre d'impression. Cette installation constituée d'une part par ce dispositif de création et de mesure de force et d'autre part par un disque encreur tournant au dessus de la
- 15 feuille de papier à tester est commercialisée sous le nom « Ink Surface Interaction Tester » par la société SeGan Ltd.

- Pour ce faire, on prépare tout d'abord les différentes feuilles de papier à tester en appliquant les différentes sauces de couchage à tester sur ces feuilles de papier à
- 20 l'aide de la coucheuse de laboratoire Erichsen Modèle 624 de la société Erichsen GmbH+Co. KG (Allemagne) équipées de lames roulantes échangeables.

- Le papier ainsi couché à 7,5 g/m² et à tester est fixé sur un rouleau muni d'une bande adhésive double face. L'application d'une encre offset est effectuée par la
- 25 mise en contact du disque encreur d'une largeur de 25 mm lors d'une rotation de 180°. La vitesse et la pression d'impression sont ajustables et sont de l'ordre de 0,5 m/s et 50 kg respectivement. Le volume d'encre est dans les conditions standards de 0,3 cm³ résultant ainsi en une épaisseur d'environ 1 g/m² d'encre sur la feuille de papier à tester.

30

Le procédé d'impression est suivi d'une séquence de mesures répétées de la force de décollement, à des intervalles de temps pré-sélectionnés dépendants de ce

temps mis pour séparer ce disque de décollement (de même dimension que le disque d'impression) du film d'encre.

5 Un revêtement en caoutchouc nitrile de qualité impression offset est habituellement utilisé pour le disque de décollement mais tout matériau équivalent peut être employé.

10 La force de contact entre le disque de décollement et l'encre est mesurée par un système générant une force électro-magnétique. On ajuste l'amplitude et la durée de la force de décollement pour aboutir à une adhésion uniforme entre la surface du film et le disque de décollement au bout de 3 secondes. Une faible rotation de la feuille de papier pendant l'application de la force électro-magnétique permet d'assurer un contact intime et une continuité du film d'encre. A l'arrêt de la force magnétique, le disque de décollement se rétracte du film imprimé par la force d'un
15 ressort tendu, force suffisante pour séparer le disque du film d'encre. Une jauge de contrainte, fixée entre le disque de décollement et le ressort, génère un signal qui est enregistré comme la force de décollement.

20 La séquence est automatiquement répétée pour 13 cycles.

Au premier et au treizième cycles les densités d'impression sont mesurées à l'aide d'un densitomètre Gretag D 186.

25 Ce mode opératoire est utilisé pour chacune des sauces de couchage à tester, ainsi :

Essai n° 119 (correspondant à l'essai n° 107 de la demande prioritaire)
Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 85.

30 Essai n° 120 (correspondant à l'essai n° 108 de la demande prioritaire)
Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 121 (correspondant à l'essai n° 109 de la demande prioritaire)
Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 87.

5 Essai n° 122 (correspondant à l'essai n° 110 de la demande prioritaire)
Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 123 (correspondant à l'essai n° 111 de la demande prioritaire)
Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 89.

10 Essai n° 124 (correspondant à l'essai n° 112 de la demande prioritaire)
Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 90.

Essai n° 125 (correspondant à l'essai n° 113 de la demande prioritaire)
Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 91.

15 Essai n° 126 (correspondant à l'essai n° 114 de la demande prioritaire)
Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

20 Essai n° 127 (correspondant à l'essai n° 115 de la demande prioritaire)
Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 93.

Essai n° 128 (correspondant à l'essai n° 116 de la demande prioritaire)
Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

25 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 4 et 5 suivants
et les graphes 1 à 5 rassemblés à la fin de la présente demande.

30 Le tableau 4 contient les résultats de la valeur de la force de décollement en
fonction du temps alors que le tableau 5 contient les valeurs de densité
d'impression des essais n° 119 à 122.

Les graphes 1 à 5 sont représentatifs de la force à appliquer pour décoller le disque

du film après impression en fonction du temps et peuvent être interprétés en prenant en compte les trois phases suivantes :

(i) le temps de montée,

5 qui est principalement relatif à la rapidité d'absorption et de pénétration de l'encre lors du contact initial de l'encre sur la surface à imprimer.

La microporosité et la mouillabilité de cette surface sont les facteurs majeurs pour le temps de montée de cette force.

10 Plus ce temps de montée à la valeur maximale de la force est long, mieux le liant de l'encre est absorbé, moins le film d'encre est brisé, meilleure est l'adhésion entre l'encre et le papier, meilleur est donc le résultat.

(ii) La valeur maximale de la force de décollement,

15 qui mesure d'une part l'adhésion de la couche d'encre immobilisée en contact, le substrat d'impression et d'autre part la cohésion avec l'encre contenue à la surface du substrat. Ainsi, plus cette valeur maximale de la force de décollement est élevée pour une cohésion constante, meilleure est l'adhésion et meilleur est le rendu d'impression.

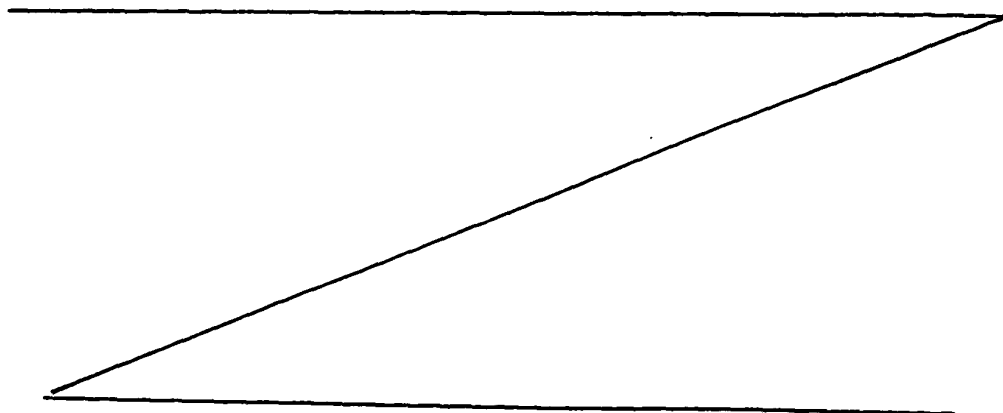
20 (iii) Le temps de diminution de la force,

qui traduit le séchage de l'encre.

Plus cette diminution est lente, plus le séchage de l'encre est lent, moins il y a de rupture dans la structure de l'encre, meilleur est le rendu d'impression.

25

30



5

10

15

20

25

30

- TABLEAU 4 -

Temps : 5 secondes	Essai n° 119 Invention	Essai n° 120 Art antérieur	Essai n° 121 Invention	Essai n° 122 Art antérieur	Essai n° 123 Invention	Essai n° 124 Art antérieur	Essai n° 125 Invention	Essai n° 126 Art antérieur	Essai n° 127 Invention	Essai n° 128 Art antérieur
Temps : 15 secondes	Force : 1,89	Force : 3,93	Force : 2,73	Force : 3,74	Force : 3,94	Force : 4,32	Force : 2,82	Force : 2,70	Force : 3,29	Force : 4,67
Temps : 26 secondes	Force : 5,22	Force : 6,39	Force : 5,52	Force : 5,98	Force : 6,61	Force : 5,34	Force : 5,08	Force : 4,99	Force : 6,60	Force : 6,55
Temps : 37 secondes	Force : 6,71	Force : 6,11	Force : 6,46	Force : 5,89	Force : 6,77	Force : 5,27	Force : 6,30	Force : 5,39	Force : 7,38	Force : 6,08
Temps : 57 secondes	Force : 7,19	Force : 5,68	Force : 6,85	Force : 5,52	Force : 6,36	Force : 4,84	Force : 6,37	Force : 5,28	Force : 7,22	Force : 5,30
Temps : 78 secondes	Force : 7,21	Force : 5,45	Force : 6,84	Force : 5,50	Force : 5,63	Force : 4,63	Force : 6,10	Force : 4,63	Force : 6,19	Force : 3,74
Temps : 98 secondes	Force : 6,77	Force : 4,61	Force : 6,64	Force : 4,88	Force : 5,44	Force : 3,89	Force : 5,46	Force : 3,04	Force : 5,00	Force : 3,07
Temps : 139 secondes	Force : 6,06	Force : 4,41	Force : 6,37	Force : 4,71	Force : 4,56	Force : 2,95	Force : 5,05	Force : 2,73	Force : 4,00	Force : 2,10
Temps : 179 secondes	Force : 5,34	Force : 3,25	Force : 5,38	Force : 4,30	Force : 3,51	Force : 2,42	Force : 4,16	Force : 1,65	Force : 3,25	Force : 1,25
Temps : 220 secondes	Force : 5,07	Force : 2,27	Force : 4,66	Force : 3,04	Force : 2,59	Force : 2,09	Force : 3,15	Force : 0,93	Force : 1,73	Force : 0,79
Temps : 281 secondes	Force : 4,54	Force : 1,67	Force : 3,80	Force : 2,22	Force : 2,37	Force : 1,57	Force : 2,78	Force : 1,39	Force : 1,36	Force : 0,72
Temps : 341 secondes	Force : 3,67	Force : 1,02	Force : 3,22	Force : 1,42	Force : 2,03	Force : 0,99	Force : 2,24	Force : 1,32	Force : 1,16	Force : 0,64
Temps : 402 secondes	Force : 3,12	Force : 0,88	Force : 2,67	Force : 1,01	Force : 1,21	Force : 0,90	Force : 1,55	Force : 1,19	Force : 0,71	Force : 0,59
Temps : 402 secondes	Force : 3,23	Force : 0,92	Force : 2,43	Force : 0,86	Force : 1,30	Force : 0,89	Force : 1,56	Force : 1,07	Force : 0,72	Force : 0,66

- TABLEAU 5 -

5

10		ESSAI n°	Densité Impression 1 ^{er} cycle	Densité Impression 13 ^{eme} cycle
	Invention	119	1,58	1,05
	Art antérieur	120	1,49	0,97
	Invention	121	1,52	1,05
	Art antérieur	122	1,48	0,94

15

20

25

30

La lecture du tableau 4 et des graphes n° 1 à 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont des temps de montée et de descente les plus lents, ainsi que les valeurs de force de décollement les plus élevées, ce qui signifie une meilleure imprimabilité en terme d'adhésion, de brillance et de rendu d'impression.

La lecture du tableau 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention présentent des valeurs de densité d'impression supérieures à celles des sauces de couchages comparatives de l'art antérieur.

10

EXEMPLE 10 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité et plus précisément la détermination du coefficient de diffusion de la lumière S des différentes sauces de couchage.

Le mode opératoire de la détermination du coefficient de la lumière S, bien connu de l'homme du métier est le suivant :

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois que l'on couche avec la sauce de couchage à tester.

20

Avant d'être couchée et pour chaque essai, cette feuille de papier de dimension 10 cm x 6 cm et avec un poids spécifique de 75,5 g/m² est pesée puis soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm sur une plaque noire au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) pour déterminer l'indice de réflexion de base R_b.

25

Chacune des sauces de couchage à tester est alors appliquée sur cette feuille de papier prépesée à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

30

Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m² est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un

spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) sur plaque noire pour déterminer l'indice de réflexion R_0 et sur une pile de feuilles de papier non couchée pour déterminer l'indice de réflexion R_1 , r étant l'indice de réflexion de la pile de feuilles de papier non couché.

5

On détermine alors l'indice de réflexion R_{sc} de la couche seule, sur fond noir, par la formule :

$$R_{sc} = \frac{R_1 R_0 - R_0 r}{(R_1 - R_0) r R_0 + R_0 - r}$$

10

ainsi que la transmittance T_{sc} de la couche

$$T_{sc}^2 = \frac{(R_0 - R_{sc})(1 - R_{sc} R_0)}{R_0}$$

15

aboutissant à une valeur théorique de réflexion R_∞ pour une couche d'épaisseur infinie donnée par la formule :

$$\frac{1 - T_{sc}^2 + R_{sc}^2}{R_{sc}} = \frac{1 + R_\infty^2}{R_\infty}$$

20

De cette formule le coefficient de diffusion S caractéristique de l'opacité peut être calculée sachant que, pour un poids de couche P ,

25

$$S.P. = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{(1 - a R_{sc})}{b R_{sc}}$$

30

$$a = 0,5 \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right)$$

avec $b = 0,5 \left(1 - \frac{R_{\infty}}{R_0} \right)$

5 Essai n° 129 (correspondant à l'essai n° 117 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

10 Essai n° 130 (correspondant à l'essai n° 118 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 85.

15 Essai n° 131 (correspondant à l'essai n° 119 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 132 (correspondant à l'essai n° 120 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

20 Tous les résultats sont consignés dans le tableau 6 suivant :

TABLEAU 6

	ART ANTERIEUR	INVENTION	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	129	130	131	132
S en m ² /kg	143	157	104	136

25

La lecture du tableau 6 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne la mesure directe d'opacité et de la blancheur des sauces de couchage selon la norme TAPPI T452 ISO 2470.

5

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois de dimension 10 cm x 6 cm avec un poids spécifique de 75,5 g/m² que l'on couche avec la sauce de couchage à tester à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

10

Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m² est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Data Color (Suisse) pour déterminer l'opacité et la blancheur.

15

Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance. Cette mesure de la brillance est effectuée sur les mêmes feuilles de papier couchées que celles utilisées pour les mesures directes d'opacité et de blancheur.

20

Cette méthode consiste à passer la feuille de papier couché dans le brillancemètre de laboratoire LGDL - 05/2 (Lehmann Messtechnik AG, Suisse) qui mesure la brillance 75° TAPPI selon Lehmann.

25

Essai n° 133 : (correspondant à l'essai n° 121 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

30

Essai n° 134 : (correspondant à l'essai n° 122 de la demande prioritaire)
Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

Essai n° 135 (correspondant à l'essai n° 123 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

5 Essai n° 136 : (correspondant à l'essai n° 124 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 91.

10 Essai n° 137 (correspondant à l'essai n° 125 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

15 Essai n° 138 (correspondant à l'essai n° 126 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 93.

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 7 suivant :

20

TABLEAU 7

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	133	134
OPACITE	91,1%	92,2%

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 8 suivant :

TABLEAU 8

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	135	136
BLANCHEUR	84,8%	87,6%

Les résultats expérimentaux des mesures de brillance sont consignés dans le tableau 9 suivant :

TABLEAU 9

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	137	138
BRILLANCE	41,4%	48,6%

5

La lecture des tableaux 7 à 9 permet de constater que les sauces de couchages selon l'invention possèdent une opacité, une blancheur et une brillance supérieures à celles des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

10

EXEMPLE 12 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité selon la norme DIN 53146 et de blancheur des feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions de charge de masse non couchée de l'invention contenant les compositions composites selon l'invention et leurs comparaisons avec celles contenant les simples suspensions des mélanges comparatifs de l'art antérieur.

15

20

Pour ce faire, on réalise les feuilles de papier à partir d'une pulpe de cellulose de degré SR 23 contenant une pâte au sulfate sans bois et des fibres constituées à 80% de bouleau et 20% de pin. On dilue alors 45g sec de cette pulpe dans 10 litres d'eau en présence de environ 15g sec de la composition de charges à tester pour obtenir expérimentalement une teneur en charge de 20%. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout de 0,06% en poids sec par rapport au poids sec de papier d'un agent rétenteur du type polyacrylamide, on forme une feuille de grammage égal à 75g/m² et chargée à 20%. Le dispositif mis en œuvre pour former la feuille est un système Rapid-Köthen modèle 20.12 MC de Haage.

25

Les feuilles ainsi formées sont séchées pendant 400 secondes à 92°C et un vide de 940 mbar. La teneur en charge est contrôlée par analyse des cendres.

On détermine alors les différentes valeur d'opacité et de blancheur selon le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

Les différents essais sont les suivants.

5

Essai n° 139 : (correspondant à l'essai n° 127 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 1.

10

Essai n° 140 : (correspondant à l'essai n° 128 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la composition composite selon l'essai n° 2.

15

Essai n° 141 : (correspondant à l'essai n° 129 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 3.

20

Essai n° 142 : (correspondant à l'essai n° 130 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la composition composite selon l'essai n° 4.

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 10 suivant :

TABLEAU 10

25

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	139	140
BLANCHEUR	86,9	87,7

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 11 suivant :

TABLEAU 11

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	141	142
OPACITE	88,7	90,3

- 5 La lecture des tableaux 10 et 11 permet de constater que les feuilles chargées avec les compositions composites co-structurées selon l'invention ont une opacité et une blancheur supérieure à celles chargées avec les simples mélanges correspondants de l'art antérieur.

10

15

20

25

- REVENDICATIONS -

1/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques caractérisée en ce qu'elle contient :

5

a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile

10

b) au moins un agent liant et en ce que les charges ou pigments minéraux ou organiques sont co-structurés ou co-adsorbés.

2/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition aqueuse.

15

3/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition non aqueuse.

20

4/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition sèche.

5/ Composition composite selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'agent liant est un composé organique.

25

6/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que l'agent liant est supporté par un gaz.

30

7/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou les polycondensats ou les produits de polyaddition tels que les polymères et/ou copolymères, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, de l'un au moins des

- monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques, et saturés ou non ou bien encore un agent liant choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.
- 8/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, obtenus par polymérisation, à l'état acide en présence de l'une au moins des particules minérales ou organiques de la composition composite et éventuellement en présence de l'agent liant selon la revendication 7, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore tels que les acides gras insaturés linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras insaturés linéaires ou ramifiés, ou les amines grasses insaturées linéaires ou ramifiées ou cycliques, ou bien les sels quaternaires

préférentiellement à chaînes grasses insaturées linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

5 9/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile sont choisis parmi les carbonates de calcium naturels comme la craie, la calcite, le marbre ou tout autre forme de carbonate de calcium naturel provenant notamment de procédés de recyclage, ou parmi le carbonate de calcium précipité, les 10 dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, les dioxydes de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées provenant notamment de procédés de recyclage ou l'amidon ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique 15 ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

20 10/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile sont choisis parmi les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, l'oxyde de zinc, les pigments de fer transparents, les pigments colorants, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone ou les fibres et farine de cellulose ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques hydrophiles ayant subi un traitement physique ou chimique de manière à présenter 25 au moins un site organophile.

30 11/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 % à 99,9 % en poids sec et préférentiellement 25% à 95% en poids sec, par rapport au poids sec total des charges ou pigments, de charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et 99,9 % à 0,1 % en poids sec et préférentiellement entre 75% et 5% en poids sec, par rapport au poids sec total des

charges ou pigments, de charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile.

5 12/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 % à 10 % et préférentiellement 0,1 % à 1,5 % en poids sec de l'agent liant, par rapport au poids sec total des charges ou pigments.

10 13/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

15 14/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

20 15/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 à la fabrication de suspensions aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques, de sauces de couchage papetière et/ou à la fabrication du papier, à la masse et/ou à tout autre traitement de surface du papier.

16/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans le domaine des peintures.

25 17/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans le domaine des matières plastiques.

30 1°/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

19/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la

revendication 18 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

5 20/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 18 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

10 21/ Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

22/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 21 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

15 23/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 21 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

20 24/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède un coefficient de diffusion de la lumière S, supérieur à celui d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

25 25/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

30 26/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une brillance, TAPPI 75° selon Lehmann,

supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

- 5 27/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les sauces de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement plus élevée.
- 10 28/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une densité d'impression supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.
- 15 29/ Composition de traitement de surface du papier caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
- 20 30/ Composition de traitement de surface du papier selon la revendication 29 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.
- 25 31/ Composition de traitement de surface du papier selon la revendication 29 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.
- 30 32/ Composition de traitement de surface du papier selon l'une quelconque des revendications 29 à 31 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les compositions de traitement de surface du papier contenant les simples suspensions

des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement plus élevée.

5 33/ Composition de charge de masse non couchée caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

10 34/ Feuille de papier de base destinée à être couchée caractérisée en ce qu'elle contient la composition de charge de masse non couchée selon la revendication 33.

15 35/ Feuille de papier selon la revendication 34 caractérisée en ce qu'elle possède une opacité déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

20 36/ Feuille de papier selon la revendication 34 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

25

30

solubilisation à l'HCl par complexométrie EDTA à un pH de 12 et à l'aide d'un indicateur coloré noir ériochrome T.

5 Essai n° 56 : (correspondant à l'essai n° 52 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 57 : (correspondant à l'essai n° 53 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 47.

Essai n° 58 : (correspondant à l'essai n° 54 de la demande prioritaire)

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 43.

Essai n° 59 : (correspondant à l'essai n° 55 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 44.

Essai n° 60 : (correspondant à l'essai n° 56 de la demande prioritaire)

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 45.

Essai n° 61 : (correspondant à l'essai n° 57 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 46.

30 Essai n° 62: (correspondant à l'essai n° 58 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 48.

Essai n° 63 : (correspondant à l'essai n° 59 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 49.

5 Essai n° 64 : (correspondant à l'essai n° 60 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 50.

Essai n° 65 : (correspondant à l'essai n° 61 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 51.

Essai n° 66 : (correspondant à l'essai n° 62 de la demande prioritaire)

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 11.

Essai n° 67 : (correspondant à l'essai n° 63 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 68 : (correspondant à l'essai n° 64 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

25 Essai n° 69 : (correspondant à l'essai n° 65 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

Essai n° 70: (correspondant à l'essai n° 66 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 15.

Essai n° 71 : (correspondant à l'essai n° 67 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 16.

5 Essai n° 72 : (correspondant à l'essai n° 68 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 17.

Essai n° 73 : (correspondant à l'essai n° 69 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 18.

Essai n° 74 : (correspondant à l'essai n° 70 de la demande prioritaire)

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 19.

Essai n° 75 : (correspondant à l'essai n° 71 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 20.

Essai n° 76 : (correspondant à l'essai n° 72 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 42.

25 Essai n° 77 : (correspondant à l'essai n° 73 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 41.

Essai n° 78 : (correspondant à l'essai n° 74 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 29.

Essai n° 79 : (correspondant à l'essai n° 75 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 30.

5 Essai n° 80 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 52.

Essai n° 81 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 53.

Essai n° 82 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 54.

Essai n° 83 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 55.

Essai n° 84 : (correspondant à l'essai n° 76 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 23.

25 Il est à noter que dans cet essai la méthode utilisée pour mesurer l'homogénéité macroscopique de la suspension est différente de celle des essais précédents.

30 En effet, le dosage ne se fait pas par complexométrie mais par analyse RFA qui consiste à prendre 0,2 g de l'échantillon sec que l'on mélange avec 1,625 g de tétraborate de lithium que l'on chauffe jusqu'à la température de fusion pour obtenir un disque que l'on passe dans un appareil XRF 9400 de la société ARL

La lecture du tableau 1 permet de constater que les suspensions aqueuses contenant des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

5

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de la viscosité et de l'homogénéité des différentes sauces de couchage papetières obtenues.

10

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage (essais n° 85 à 94) en mélangeant dans l'eau, les compositions composites de charges ou pigments à tester avec

100 parts de composition à tester à 65 % en matière sèche
12,5 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom
DL 950 par la société Dow Chemical

15

et une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une teneur en matière sèche de 40 % pour les essais n° 85 à 92, et une teneur en matière sèche de l'ordre de 20 % pour les essais n° 93 et 94.

20

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosités Brookfield à température ambiante à 20 tours/minute et à 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

25

Elles font ensuite l'objet du test d'homogénéité avec le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

Essai n° 85 : (correspondant à l'essai n° 77 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 2.

30

Essai n° 86 : (correspondant à l'essai n° 78 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

5 Essai n° 87 : (correspondant à l'essai n° 79 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 88 : (correspondant à l'essai n° 80 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

Essai n° 89 : (correspondant à l'essai n° 81 de la demande prioritaire)

15 Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 90 : (correspondant à l'essai n° 82 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

20

Essai n° 91 : (correspondant à l'essai n° 83 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

25 Essai n° 92 : (correspondant à l'essai n° 84 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

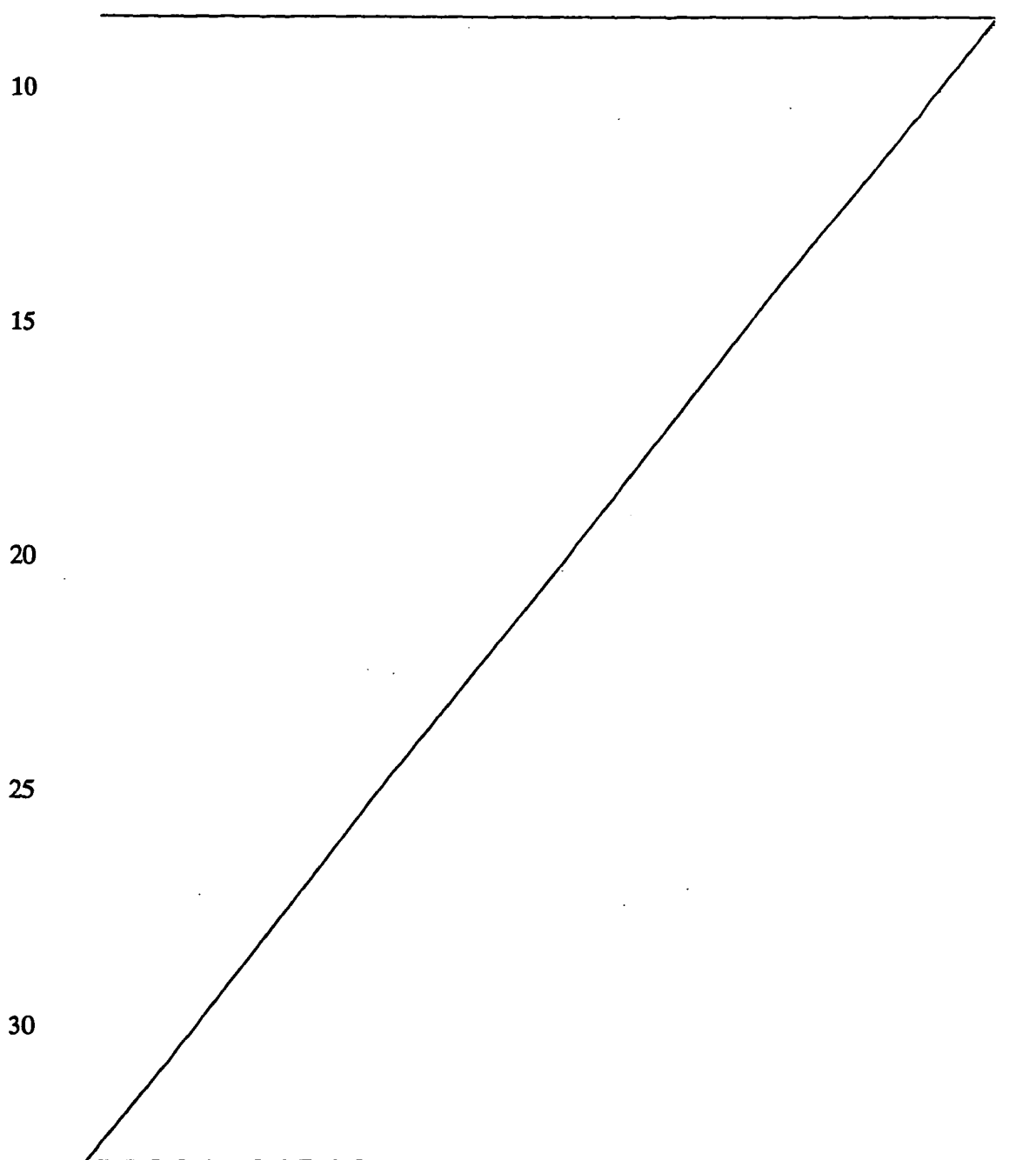
Essai n° 93 : (correspondant à l'essai n° 85 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 94 : (correspondant à l'essai n° 86 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

- 5 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant, la consistance des sauces de couchage de chacun des essais étant déterminée par l'introduction d'une spatule contenant lesdites sauces.



La lecture du tableau 2 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention contenant les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent un aspect mou et une viscosité Brookfield plus élevée que celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur illustrant ainsi la co-structuration des charges ou pigments. On peut également voir qu'elles possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points des sauces que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

10 EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique des différentes compositions aqueuses préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

15 Le comportement rhéologique des différentes suspensions aqueuses ainsi préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 est mesuré, à 20°C, à l'aide d'un viscoélasticimètre Stress Tech® de la société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

20 Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension à tester et on lui applique une pré-contrainte de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente, on lui applique une contrainte progressant linéairement de 0,025 Pa à 20 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

25

La limite d'écoulement, correspondant à la contrainte appliquée à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction de la contrainte en Pa.

30

Essai n° 95 : (correspondant à l'essai n° 87 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 96 : (correspondant à l'essai n° 88 de la demande prioritaire)

5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 97 : (correspondant à l'essai n° 89 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 98 : (correspondant à l'essai n° 90 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

15 Essai n° 99 : (correspondant à l'essai n° 91 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 100 : (correspondant à l'essai n° 92 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

Essai n° 101 : (correspondant à l'essai n° 93 de la demande prioritaire)

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

Essai n° 102 : (correspondant à l'essai n° 94 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

Essai n° 103 : (correspondant à l'essai n° 95 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 104 : (correspondant à l'essai n° 96 de la demande prioritaire)

5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

Essai n° 105 : (correspondant à l'essai n° 97 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 106 : (correspondant à l'essai n° 98 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 11.

15 Essai n° 107 : (correspondant à l'essai n° 99 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

Essai n° 108 : (correspondant à l'essai n° 100 de la demande prioritaire)

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

Essai n° 109 : (correspondant à l'essai n° 101 de la demande prioritaire)

25 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 15.

Essai n° 110 : (correspondant à l'essai n° 102 de la demande prioritaire)

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 16.

Essai n° 111 : (correspondant à l'essai n° 103 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du

mélange de l'essai n° 17.

Essai n° 112 : (correspondant à l'essai n° 104 de la demande prioritaire)

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 18.

Essai n° 113 : (correspondant à l'essai n° 105 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 41.

Essai n° 114 : (correspondant à l'essai n° 106 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 42.

15 Essai n° 115 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 52.

Essai n° 116 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 53.

Essai n° 117 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 54.

Essai n° 118 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 55.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant :

temps mis pour séparer ce disque de décollement (de même dimension que le disque d'impression) du film d'encre.

5 Un revêtement en caoutchouc nitrile de qualité impression offset est habituellement utilisé pour le disque de décollement mais tout matériau équivalent peut être employé.

10 La force de contact entre le disque de décollement et l'encre est mesurée par un système générant une force électro-magnétique. On ajuste l'amplitude et la durée de la force de décollement pour aboutir à une adhésion uniforme entre la surface du film et le disque de décollement au bout de 3 secondes. Une faible rotation de la feuille de papier pendant l'application de la force électro-magnétique permet d'assurer un contact intime et une continuité du film d'encre. A l'arrêt de la force magnétique, le disque de décollement se rétracte du film imprimé par la force d'un
15 ressort tendu, force suffisante pour séparer le disque du film d'encre. Une jauge de contrainte, fixée entre le disque de décollement et le ressort, génère un signal qui est enregistré comme la force de décollement.

20 La séquence est automatiquement répétée pour 13 cycles.

Au premier et au treizième cycles les densités d'impression sont mesurées à l'aide d'un densitomètre Gretag D 186.

25 Ce mode opératoire est utilisé pour chacune des sauces de couchage à tester, ainsi :

Essai n° 119 : (correspondant à l'essai n° 107 de la demande prioritaire)

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 85.

30 Essai n° 120 : (correspondant à l'essai n° 108 de la demande prioritaire)

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 121 : (correspondant à l'essai n° 109 de la demande prioritaire)

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 87.

Essai n° 122 : (correspondant à l'essai n° 110 de la demande prioritaire)

5 Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 123 : (correspondant à l'essai n° 111 de la demande prioritaire)

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 89.

10 Essai n° 124 : (correspondant à l'essai n° 112 de la demande prioritaire)

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 90.

Essai n° 125 : (correspondant à l'essai n° 113 de la demande prioritaire)

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 91.

15

Essai n° 126 : (correspondant à l'essai n° 114 de la demande prioritaire)

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

Essai n° 127 : (correspondant à l'essai n° 115 de la demande prioritaire)

20 Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 93.

Essai n° 128 : (correspondant à l'essai n° 116 de la demande prioritaire)

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

25 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 4 et 5 suivants et les graphes 1 à 5 rassemblés à la fin de la présente demande.

Le tableau 4 contient les résultats de la valeur de la force de décollement en fonction du temps alors que le tableau 5 contient les valeurs de densité d'impression des essais n° 119 à 122.

30

Les graphes 1 à 5 sont représentatifs de la force à appliquer pour décoller le disque

$$\text{avec } b = 0,5 \left(\frac{1 - R_{\infty}}{R_{\infty}} \right)$$

Essai n° 129 : (correspondant à l'essai n° 117 de la demande prioritaire)

- 5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 130 : (correspondant à l'essai n° 118 de la demande prioritaire)

- 10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 85.

Essai n° 131 : (correspondant à l'essai n° 119 de la demande prioritaire)

- 15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 132 : (correspondant à l'essai n° 120 de la demande prioritaire)

- Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

- 20 Tous les résultats sont consignés dans le tableau 6 suivant :

TABLEAU 6

	ART ANTERIEUR	INVENTION	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	129	130	131	132
S en m ² /kg	143	157	104	136

25

La lecture du tableau 6 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne la mesure directe d'opacité et de la blancheur des sauces de couchage selon la norme TAPPI T452 ISO 2470.

5

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois de dimension 10 cm x 6 cm avec un poids spécifique de 75,5 g/m² que l'on couche avec la sauce de couchage à tester à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

10

Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m² est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Data Color (Suisse) pour déterminer l'opacité et la blancheur.

15

Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance. Cette mesure de la brillance est effectuée sur les mêmes feuilles de papier couchées que celles utilisées pour les mesures directes d'opacité et de blancheur.

20

Cette méthode consiste à passer la feuille de papier couché dans le brillancemètre de laboratoire LGDL - 05/2 (Lehmann Messtechnik AG, Suisse) qui mesure la brillance 75° TAPPI selon Lehmann.

25

Essai n° 133 : (correspondant à l'essai n° 121 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

30

Essai n° 134 : (correspondant à l'essai n° 122 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

Essai n° 135 : (correspondant à l'essai n° 123 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

5 **Essai n° 136** : (correspondant à l'essai n° 124 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 91.

Essai n° 137 : (correspondant à l'essai n° 125 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

Essai n° 138 : (correspondant à l'essai n° 126 de la demande prioritaire)

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 93.

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 7 suivant :

20

TABLEAU 7

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	133	134
OPACITE	91,1%	92,2%

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 8 suivant :

TABLEAU 8

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	135	136
BLANCHEUR	84,8%	87,6%

On détermine alors les différentes valeur d'opacité et de blancheur selon le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

Les différents essais sont les suivants.

5

Essai n° 139 : (correspondant à l'essai n° 127 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 1.

Essai n° 140 : (correspondant à l'essai n° 128 de la demande prioritaire)

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 141 : (correspondant à l'essai n° 129 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 3.

15

Essai n° 142 : (correspondant à l'essai n° 130 de la demande prioritaire)

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la composition composite selon l'essai n° 4.

20

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 10 suivant :

TABLEAU 10

25

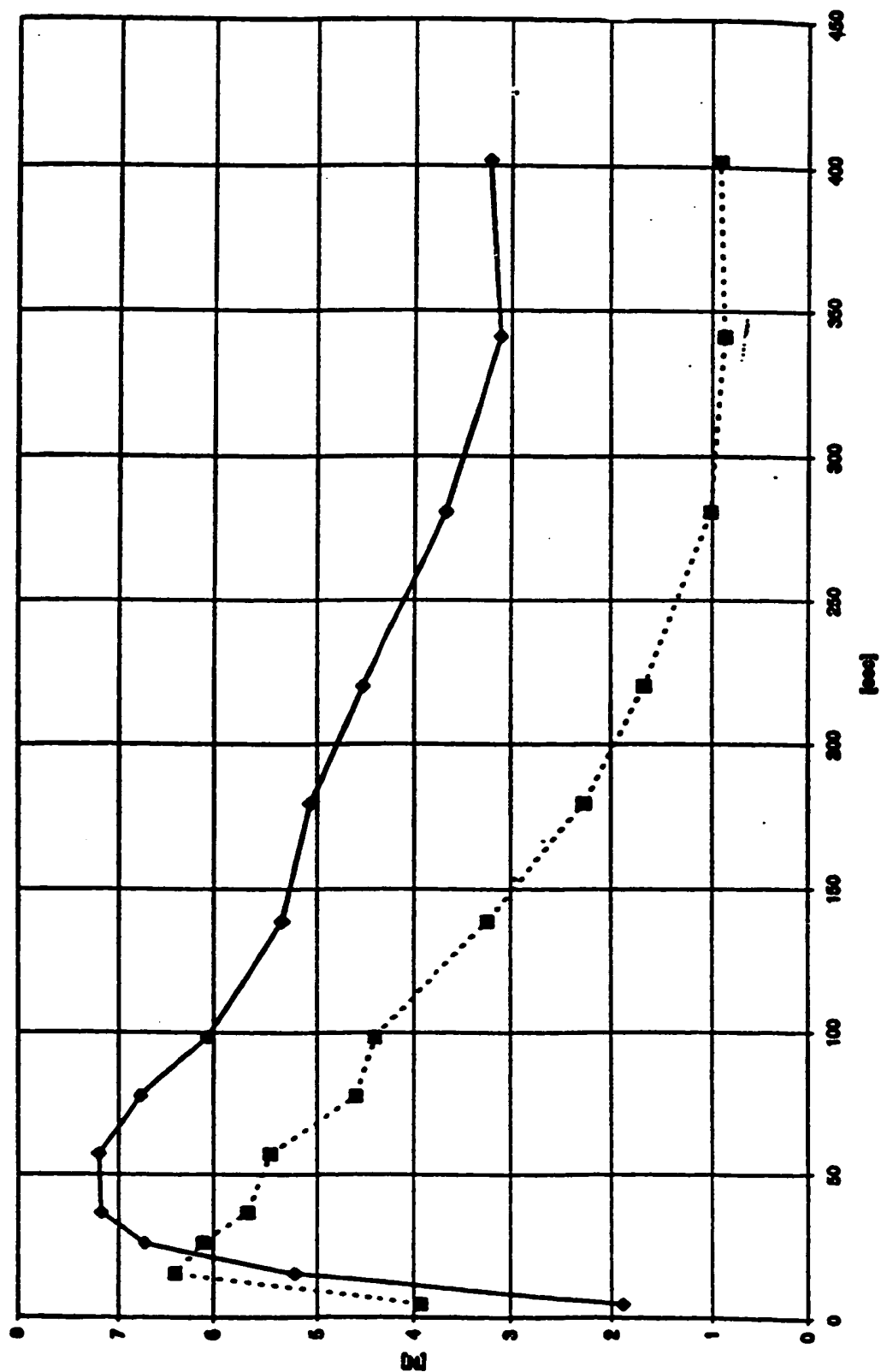
	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	139	140
BLANCHEUR	86,9	87,7

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 11 suivant :

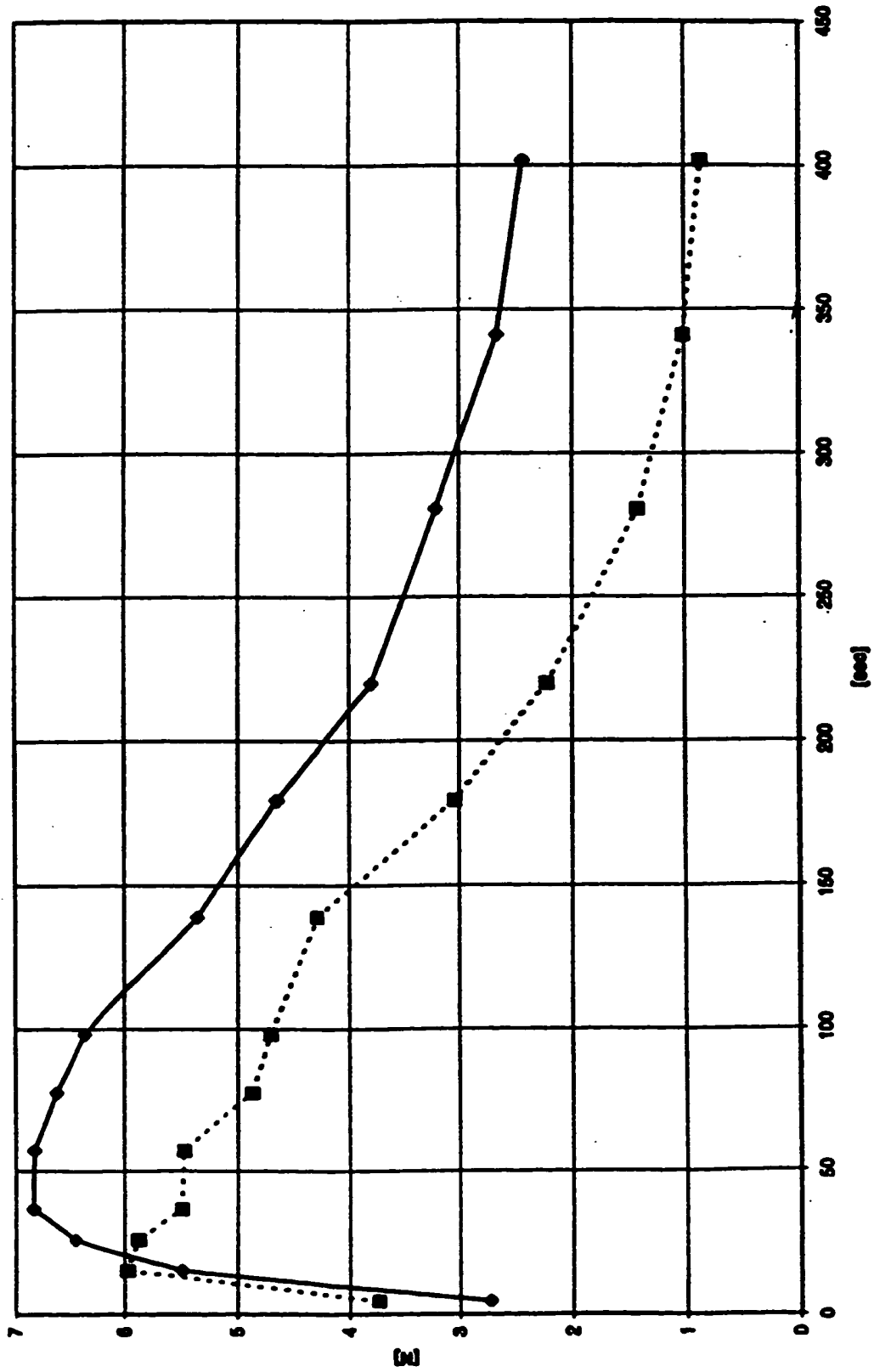
GRAPHE 1

ESSAI n° 119

ESSAI n° 120



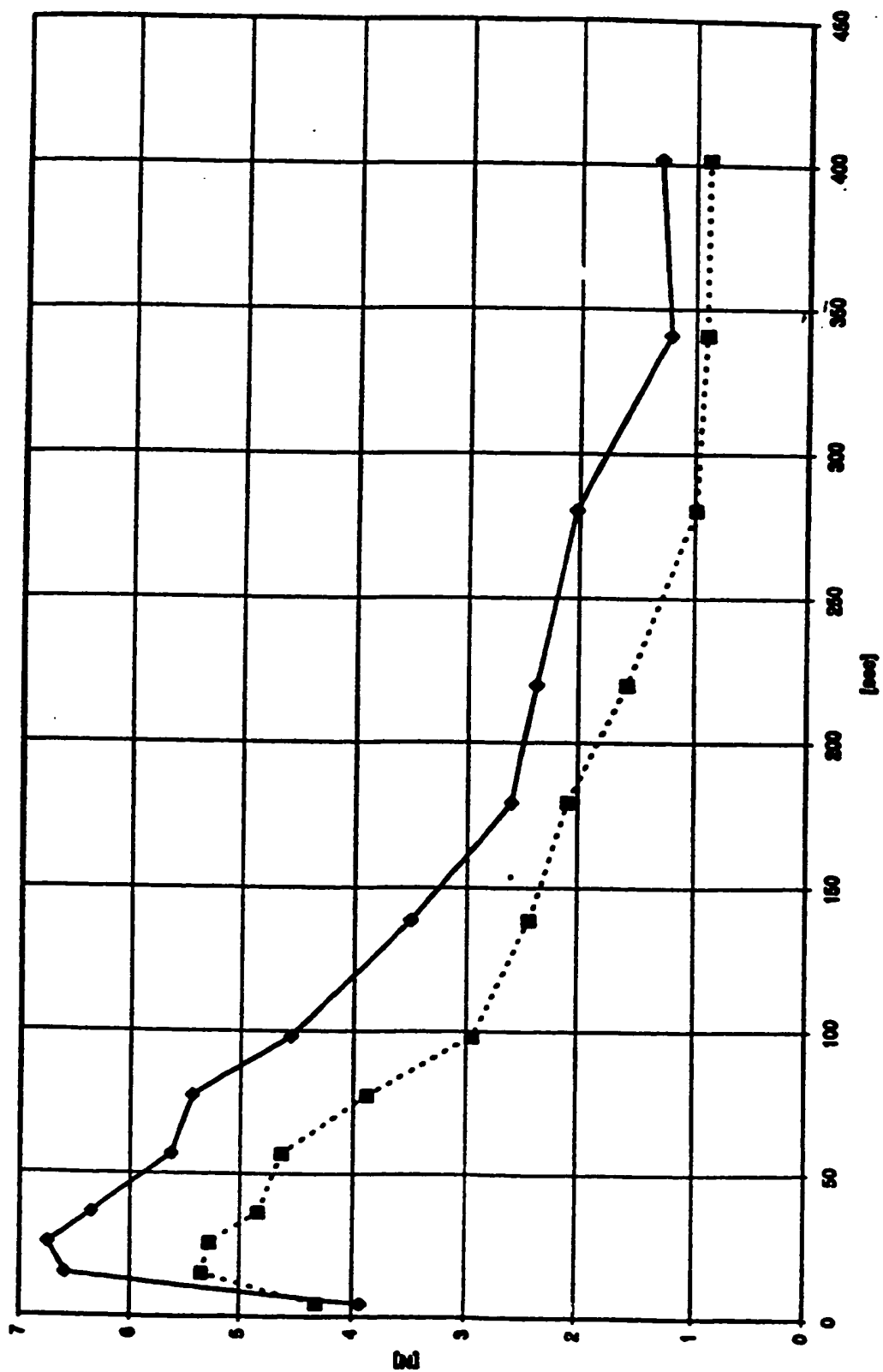
ESSAI n° 121
 GRAPHE 2
 ESSAI n° 122



GRAPHE 3

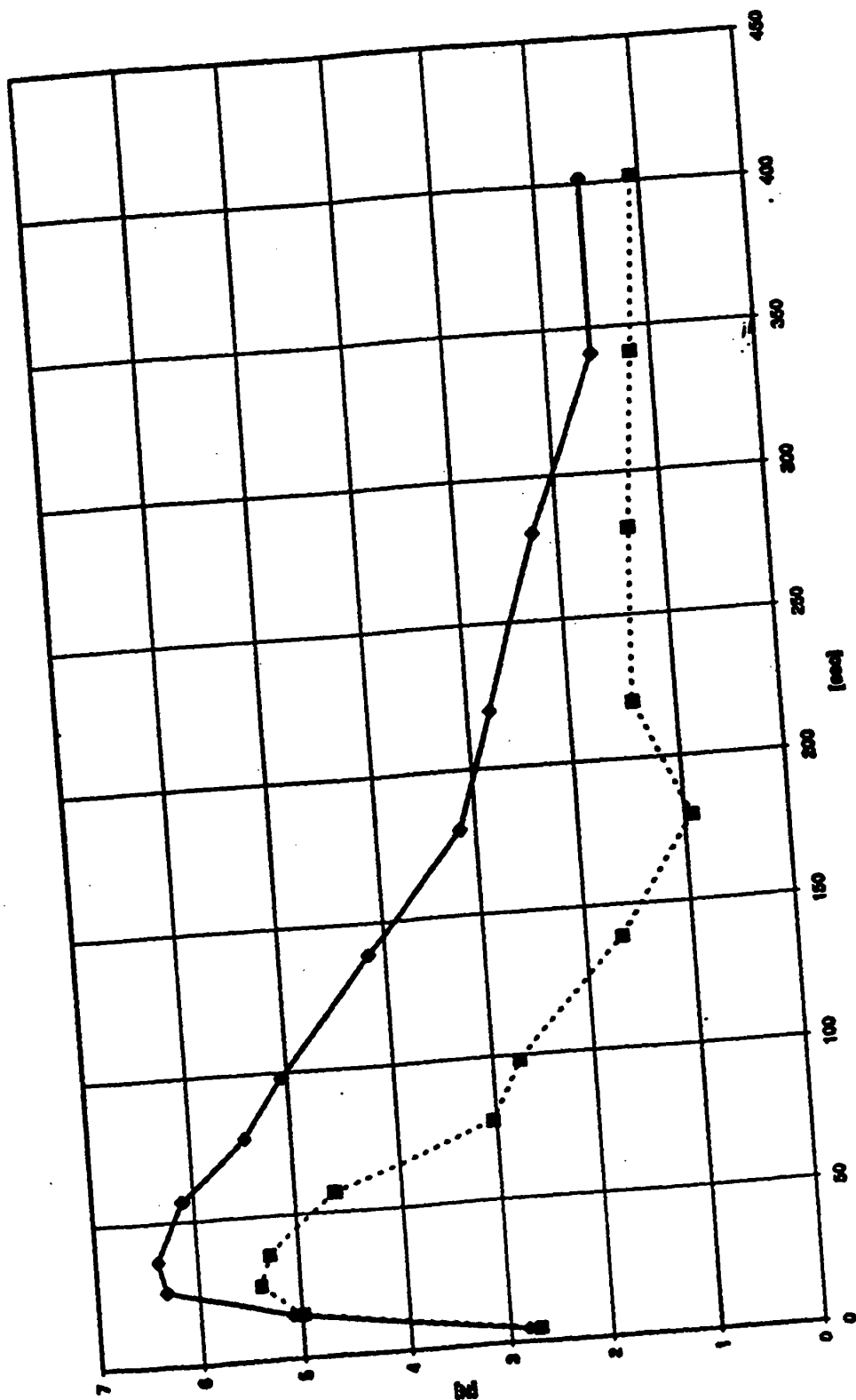
ESSAI n° 123

ESSAI n° 124



GRAPHE 4

ESSAI n° 125
ESSAI n° 126



GRAPHE 5

ESSAI n° 127

ESSAI n° 128

